



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: 0 296 381
A1

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88108603.7

(51) Int. Cl. 4: C07D 231/44

(22) Anmeldetag: 30.05.88

(30) Priorität: 12.06.87 DE 3719732

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.88 Patentblatt 88/52

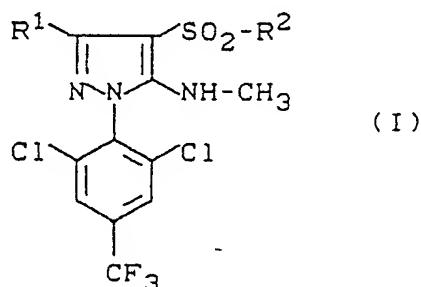
(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
Geibelstrasse 9
D-4000 Düsseldorf 1(DE)
Erfinder: Schallner, Otto, Dr.
Noldeweg 22
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
Gellertweg 4
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.
Metzkausener Strasse 14
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Behrenz, Wolfgang, Dr.
Untergründemich 14
D-5063 Overath(DE)
Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
In den Birken 55
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Andrews, Peter, Dr.
Gellertweg 2
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole.

(57) Es wurden neue substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der allgemeinen Formel (I)



EP 0 296 381 A1

in welcher
R¹ für Alkyl steht und

R² für Halogenalkyl steht,
bereitgestellt.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) besitzen eine stark ausgeprägte Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen, insbesondere gegen Insekten und Nematoden. Die neuen Verbindungen sind daher sehr gut als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln geeignet.

Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole

Die Erfindung betrifft neue substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 1-Arylpyrazole wie beispielsweise das 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-trifluormethylthio-pyrazol oder das 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol insektizide, akarizide und nematicide Eigenschaften besitzen (vgl. EP 201 852).

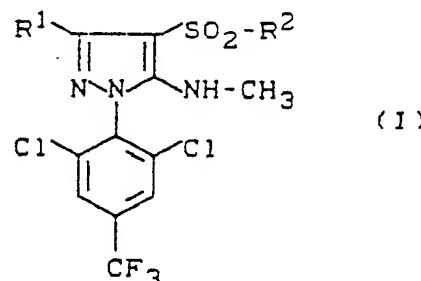
Die Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I),

10

15

20



in welcher

R¹ für Alkyl steht und

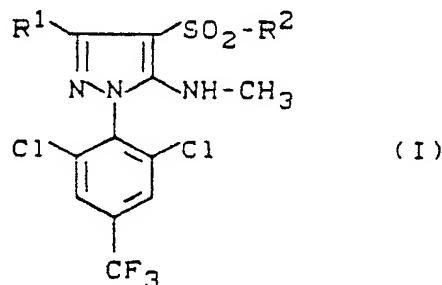
R² für Halogenalkyl steht,

gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 1-Arylpyrazole der allgemeinen Formel (I),

30

35



40

in welcher

R¹ für Alkyl steht und

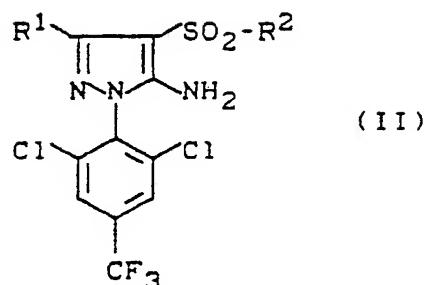
R² für Halogenalkyl steht,

erhält, wenn man

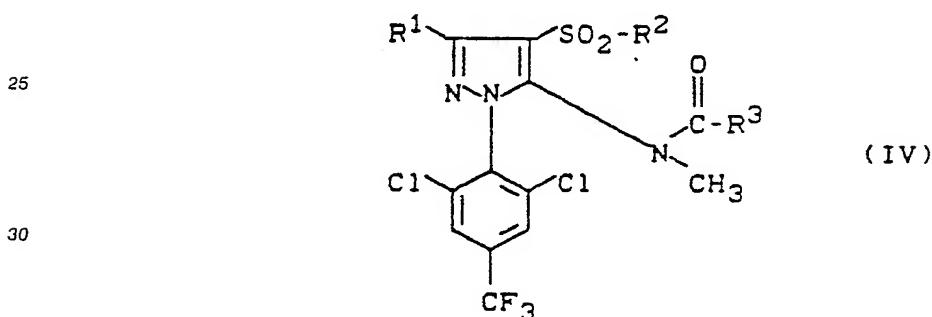
45

(a) 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),

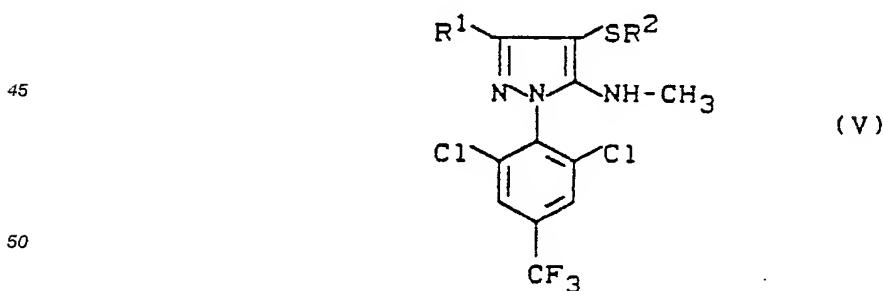
50



in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Methylierungsmitteln der Formel (III),
 15 CH₃-E (III)
 in welcher
 E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demit tels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt; oder wenn man
 20 (b) 5-(N-Acylamino)-1-arylpromazine der Formel (IV),

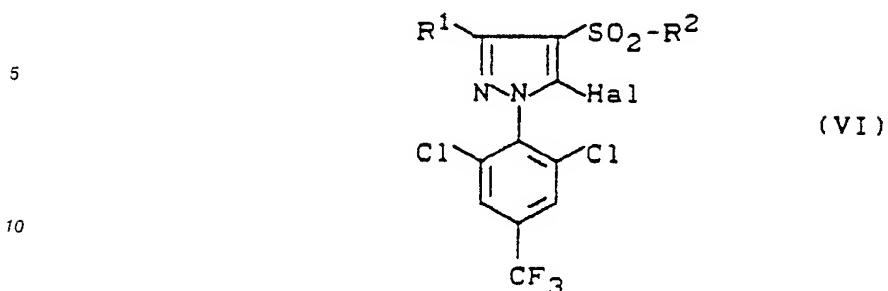


35 in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
 R³ für Alkyl steht,
 mit Säuren als Katalysator gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels deacyliert; oder wenn
 man
 40 (c) 1-Arylpromazine der Formel (V),

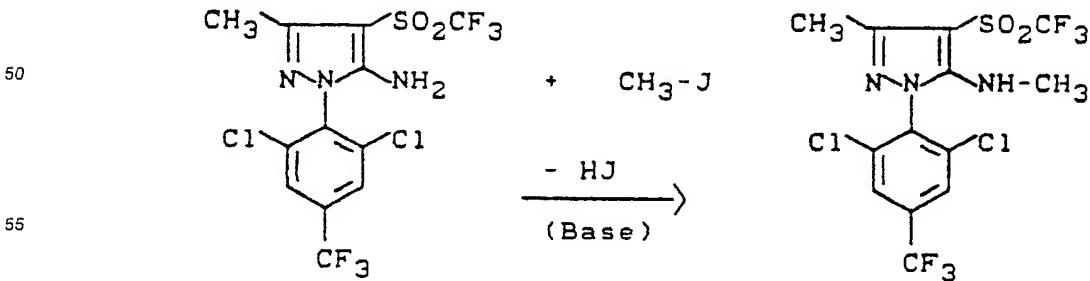


in welcher
 55 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Katalysators sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt; oder
 wenn man

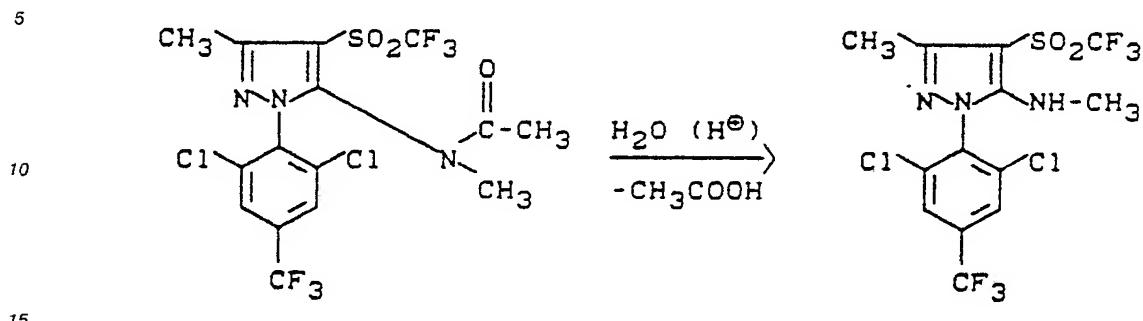
(d) 5-Halogen-1-aryl-pyrazole der Formel (VI).



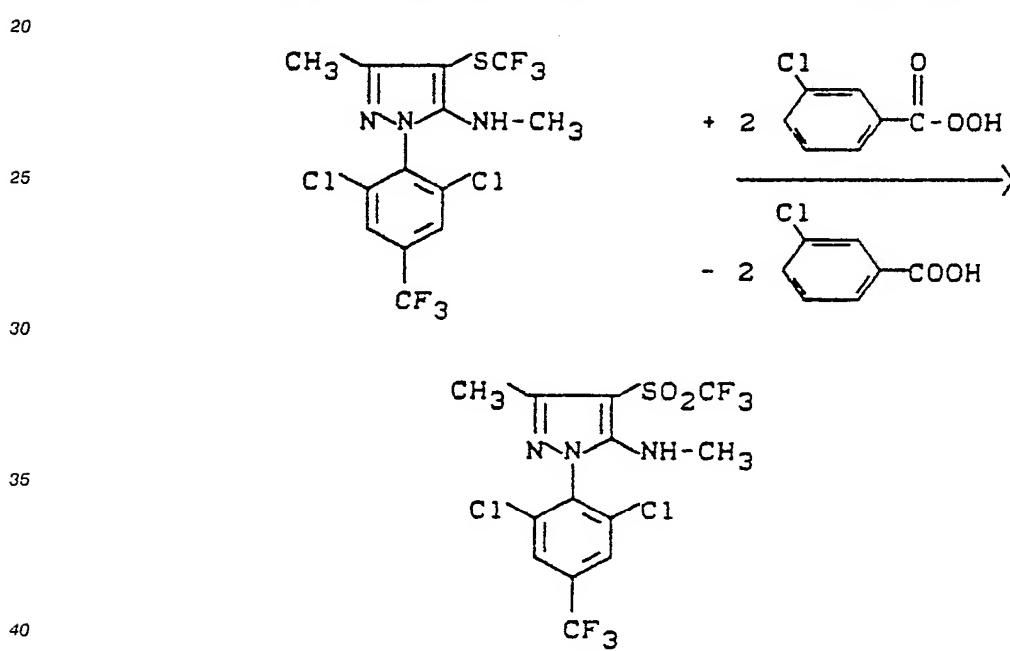
in welcher
 15 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Halogen steht,
 mit Methylamin der Formel (VII),
 CH₃-NH₂ (VII)
 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt.
 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten 5-Methylamino-1-arylpyrazole der Formel (I)
 eine sehr gute Wirkung gegen tierische Schädlinge besitzen.
 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten 5-Methylamino-1-arylpyrazole eine
 25 erheblich bessere Wirkung gegen tierische Schädlinge als die aus dem Stand der Technik bekannten 1-
 Arylpyrazole, wie beispielsweise das 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-
 dichlorfluormethylthio-pyrazol oder das 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-
 trifluormethylthio-pyrazol, welche chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.
 Die erfindungsgemäßen substituierten 5-Methylamino-1-arylpyrazole sind durch die Formel (I) allgemein
 definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
 R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
 R² für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen
 oder verschiedenen Halogenatomen steht.
 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
 R¹ für Methyl oder Ethyl steht und
 R² für Chlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl,
 Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Tetrafluorchlorethyl, Heptafluor-
 propyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl, Brompropyl, Dichlormethyl, Chlorfluormethyl, Trichlormethyl,
 Trifluorethyl, Trifluorchlorethyl, Tetrafluorethyl, Difluorchlorethyl, Fluordibrommethyl, Difluorbrommethyl oder
 Fluorchlorbrommethyl steht.
 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen
 R¹ für Methyl steht und
 R² für Trifluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Difluorchlormethyl steht.
 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-
 phenyl)pyrazol und Methyliodid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemä-
 ßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:



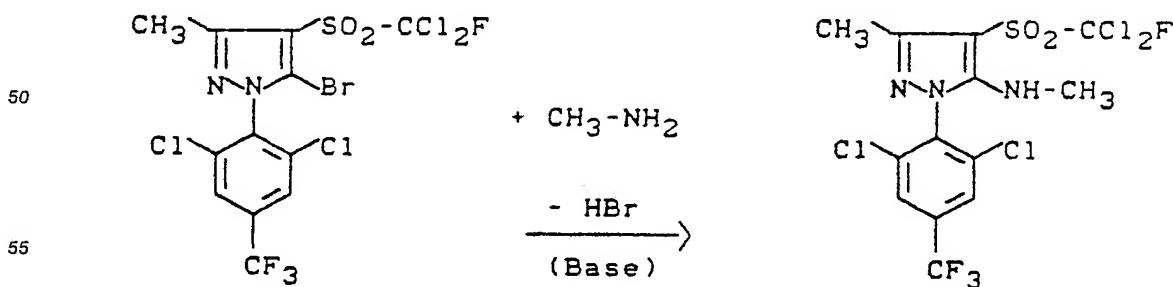
Verwendet man beispielsweise 3-Methyl-4-trifluormethylsulfonyl-5-(N-methyl-acetamido)-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol als Ausgangsverbindung, so lässt sich der Reaktionsablauf des Erfindungsge-mäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 3-Methyl-5-methylamino-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol als Ausgangsverbindung und m-Chlorperbenzoësäure als Oxidationsmittel, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsmäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 4-Dichlorfluormethylsulfonyl-5-brom-3-methyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol und Methylamin als Ausgangsstoffe, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsge-mäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-arylpyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

5 Die 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II) sind bekannt (vgl. EP 201 852).

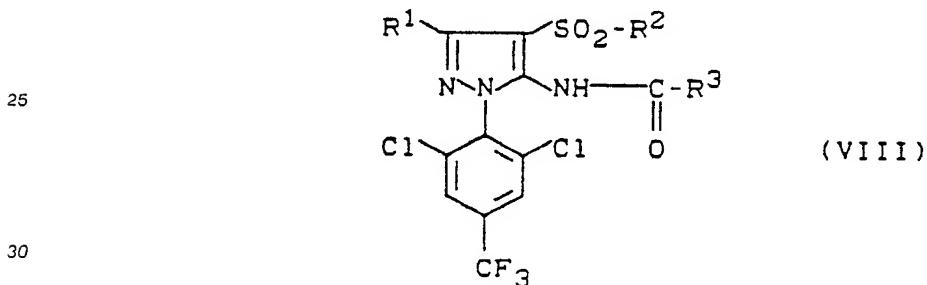
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Methylierungsmittel sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) steht E vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod oder für Methoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

10 Die Methylierungsmittel der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten 5-(N-acylamino)-1-arylpyrazole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

15 R³ steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die 5-(N-Acylamino)-1-aryl-pyrazole der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. z.B. EP 201 852), wenn man 5-(N-Acylamino)-pyrazole der Formel (VIII),



35 in welcher R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, mit Methylierungsmitteln der Formel (III),

CH₃-E (III)

in welcher E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe, wie beispielsweise Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod oder für Methoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy steht,

40 in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Natronlauge sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators wie beispielsweise Tributylbenzylammoniumchlorid bei Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C umsetzt.

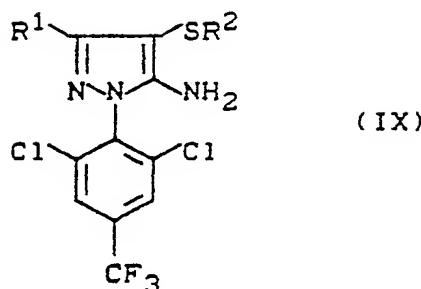
45 Die 5-(N-Acylamino)-pyrazole der Formel (VIII) sind bekannt (vgl. EP 201 852).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten 1-Arylpyrazole sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R¹ und R² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

50 Die 1-Arylpyrazole der Formel (V) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vgl. EP 201 852), beispielsweise wenn man 5-Amino-1-arylpyrazole der Formel (IX),

5

10



15

in welcher
 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 zunächst mit Acylierungsmitteln der Formel (X),

20



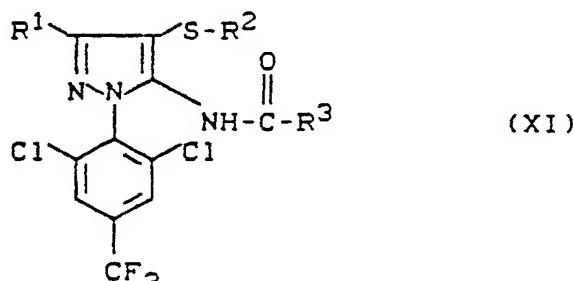
25

in welcher
 R³ für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht und
 X für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe wie Halogen oder Alkylcarbonyloxy, insbesondere für
 Chlor, Acetoxy oder Propionyloxy steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Dichlormethan und gegebenen-
 falls in Gegenwart eines Säurebindemittels wie beispielsweise Triethylamin bei Temperaturen zwischen - 20
 ° C und + 120 ° C umsetzt, dann die so erhältlichen 5-(N-Acrylamino)-1-arylpyrazole der Formel (XI),

30

35

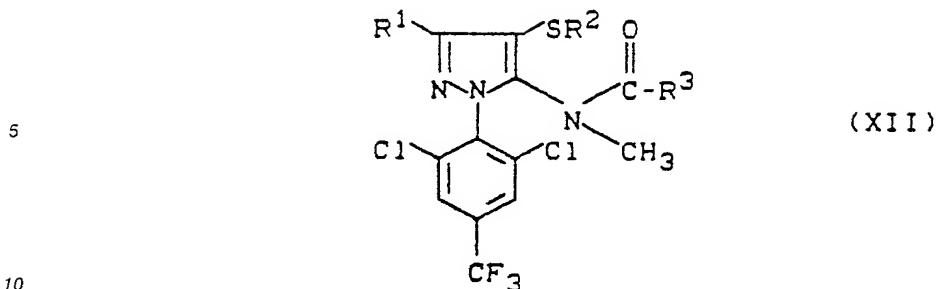
40



45

in welcher
 R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Methylierungsmitteln der Formel (III),
 CH₃-E (III)
 in welcher
 E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe, wie, insbesondere für Iod, Methoxysulfonyloxy oder p-
 Toluolsulfonyloxy steht,
 in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Verdünnungsmittels wie beispielsweise Acetonitril und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemitt-
 tels wie beispielsweise Kaliumcarbonat bei Temperaturen zwischen 0 ° C und 180 ° C methyliert und -
 schließlich die so erhältlichen 1-Arylpyrazole der Formel (XII),

55



in welcher

R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,
in Analogie zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) mit Säuren wie beispielsweise
15 Schwefelsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol bei
Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C deacyliert.

Die 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (IX) sind bekannt ebenso wie die 5-(N-Acrylamino)-1-arylpyra-
zole der Formel (XI) (vgl. EP 201 852).

Die Acylierungsmittel der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Halogen-
20 1-arylpyrazole sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen R¹ und R²
vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsge-
mäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Hal steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

25 Die 5-Halogen-1-aryl-pyrazole der Formel (VII) sind bekannt (vgl. DE-OS 3 529 829).

Das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) weiterhin als Ausgangsverbindung benötigte
Methylamin der Formel (VII) ist eine allgemein bekannte Verbindung der organischen Chemie.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organi-
sche Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische,
gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Chlorben-
zol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethyle-
ther, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder d-eithylether, Ketone wie Acetone oder
35 Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-
Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester
oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie
beispielsweise Wasser Toluol oder Wasser Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentrans-
ferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylam-
moniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tributyl-methylphosphoniumbromid, Trimethyl-C₁₃-C₁₅-alkylam-
40 moniumchlorid, Dibenzyl-dimethyl-ammoniummethylsulfat, Dimethyl-C₁₂-C₁₄-alkyl-benzylammoniumchlorid,
Tetrabutylammoniumhydroxid, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Triethylbenzylammoniumchlorid, Trimethylbenzy-
lammoniumchlorid.

45 Als Säurebindemittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen alle üblicher-
weise verwendbaren anorganischen und organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkali-
metallhydride, -hydroxide, -amide, alkholate, -carbonate oder hydrogencarbonate, wie beispielsweise Na-
triumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbo-
nat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethy-
50 lamino)pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecan (DBU).

55 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in
einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -20 °C und +150 °C,
vorzugsweise zwischen 0 °C und +100 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol 5-Amino-1-aryl-pyrazol der
Formel (II) im allgemeinen 1.0 bis 20.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 15.0 Mol an Methylierungsmittel der
Formel (III) und gegebenenfalls 1.0 bis 3.0 Mol, vorzugsweise 1.0 bis 2.0 Mol an Säurebindemittel sowie
0.01 bis 1.0 Mol an Phasentransferkatalysator ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung
der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen anorganische
oder organische polare Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise

Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser als Verdünnungsmittel.

Als Katalysatoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen vorzugsweise anorganische Mineralsäuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure oder schwefelsäure in Frage.

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen +50 °C und +120 °C.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol 5-(N-Acylamino)-1-aryl-pyrazol der Formel (IV) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt nach üblichen Methoden.

15 Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kann man alle üblicherweise für Schwefeloxidationen in Frage kommenden anorganischen oder organischen Oxidationsmittel verwenden. Vorzugsweise verwendet man organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, 4-Nitroperbenzoësäure oder 3-Chlorperbenzoësäure, anorganische Persäuren, wie beispielsweise Periodsäure oder auch Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat oder Chromsäure.

20 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel in Frage.

25 Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolar aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxid, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren (c) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen üblichen Katalysatoren in Frage. Beispielhaft genannt seien in diesem Zusammenhang Schwermetallkatalysatoren wie Ammoniummolybdat.

40 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +70 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +50 °C.

45 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 1-Aryl-pyrazol der Formel (V) im allgemeinen 1,8 bis 5,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte der Formel (I) erfolgt nach üblichen Verfahren.

50 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid.

55 Das erfindungsgemäße Verfahren (d) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

60 Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Überschuss an dem als Reaktionspartner eingesetzten Methylamin der Formel (VII) gleichzeitig als Säurebindemittel zu verwenden.

65 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 °C und +150 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol an 5-Halogen-1-aryl-

pyrazol der Formel (VI) im allgemeinen 1.0 bis 10.0 Mol. vorzugsweise 1.0 bis 5.0 Mol an Methylamin der Formel (VII) ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (I) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

5 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

10 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella Germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

15 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

20 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blanca*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litoralis*, *Spodoptera spp.*, *Tirchopulsa ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuhniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*,

25 *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbum psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*

30 *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hyppobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tripula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören *Pratylenchus spp.*, *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera spp.*, *Meloidogyne spp.*, *Aphelenchoides spp.*, *Longidorus spp.*, *Xiphinema spp.*, *Trichodorus spp.*

55 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endopa-

rasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räubermilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten und Endoparasiten wirksam.

5 Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich insbesondere gegen pflanzenschädigende Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven der Meerettichblattkäfer (*Phaedon cochleariae*) einsetzen. Sie eignen sich daneben auch hervorragend zur Bekämpfung von Bodeninsekten.

10 Außerdem besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) eine hohe Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung von Mückenlarven (*Aedes aegypti*) einsetzen.

15 Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, wie beispielsweise gegen die Larven der Goldfliege (*Lucilia cuprina*), gegen Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*), gegen die Weideviehfliege (*Musca autumnalis*) oder gegen Rinderzecken (*Boophilus microplus*) sowie gegen endoparasitisch lebende Nematoden.

20 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ether, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, 30 Methylisobutylketon oder Cyclohexanon. stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan. Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage; z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, 35 Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage; z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage; z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie 40 Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage; z.B. Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose.

45 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

50 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

55 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilan tien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den

aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in 5 weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen .0001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine 10 hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine 15 hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere 20 Ergebnisse, z.B. höher Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch 25 dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feedthrough"-Verfahren. Daneben ist auch eine 30 Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

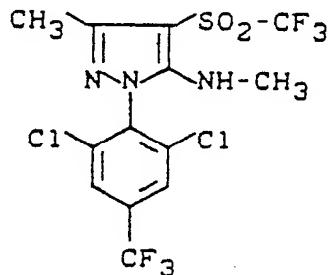
Die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele 35 erläutert werden:

25 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

30

35



40

45

(Verfahren b)

5,1 g (0,01 Mol) 5-(N-Propionyl-N-methyl-amino)-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol werden in 30 ml 80prozentiger wässriger Schwefelsäure 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser, extrahiert mehrfach 50 mit Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumhydrogen-carbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 4 g (88 % der Theorie) an 5-Methylamino-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl)pyrazol vom Schmelzpunkt 139 °C - 140 °C.

55

alternative Herstellung:

(Verfahren c)

Zu 25 g (0,059 Mol) 5-Methylamin-3-methyl-4-trifluormethylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol (vgl. EP 201 852) in 80 ml 80 prozentiger Schwefelsäure gibt man bei Raumtemperatur 20,6 (0,18 5 Mol) 30prozentige wässrige Wasserstoffperoxidlösung, röhrt 12 Stunden bei 60 °C, gießt die Reaktionsmischung im Eiswasser, extrahiert mit Dichlormethan, wäscht mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

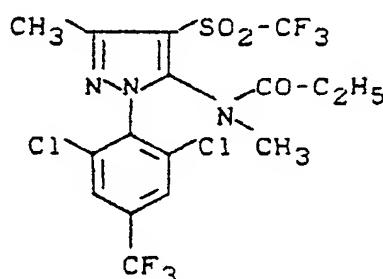
Man erhält 20 g (74 % der Theorie) an 5-Methylamino-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 139 °C -140 °C.

10

Herstellung der Ausgangsverbindung

15

20



25

Zu 149,4 g (0,3 Mol) 3-Methyl-5-propionamido-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-trifluormethylsulfonyl-pyrazol (vgl. EP 201 852) in 950 ml Dichlormethan gibt man unter Röhren bei Raumtemperatur 237 ml 45prozentige wässrige Natriumhydroxidlösung, 0,5 g Tributylbenzylammoniumchlorid und 30 ml (0,315 Mol) Dimethylsulfat, röhrt 2 Stunden bei Raumtemperatur, gibt 500 ml Dichlormethan und 300 ml Wasser zu und röhrt weitere 30 Minuten. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase abgetrennt, mit 500 ml 2prozentiger Salzsäure und 500 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 142,8 g (93 % der Theorie) an 5-(N-Propionyl-N-methylamino)-3-methyl-4-trifluormethylsulfonyl-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol als Öl, welches ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt wird.

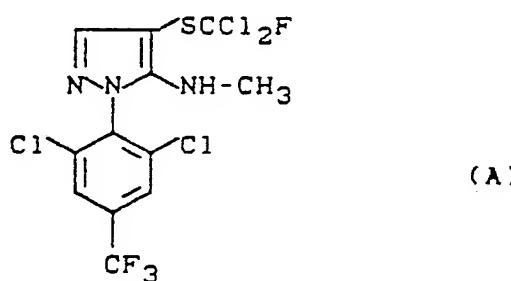
40

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

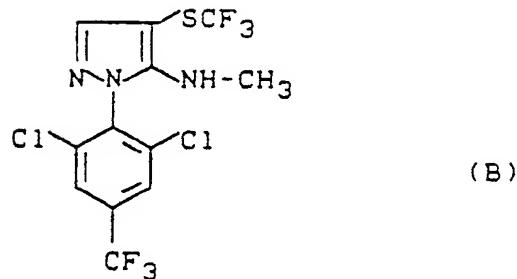
45

50



55 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-dichlorfluormethylthio-pyrazol

5



10

(B)

1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-methylamino-4-trifluormethylthio-pyrazol
(beide bekannt aus EP 201 852)

15

Beispiel A

20

Mückenlarven-Test

Testtiere: 4. Larvenstadium *Aedes aegypti*

Lösungsmittel: 99 Gewichtsteile Aceton

25

Emulgator: 1 Gewichtsteil Benzylhydroxydiphenylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung löst man 2 Gew.-Teile Wirkstoff in 1000 Volumeneilen Lösungsmittel, das Emulgator in der obigen angegebenen Menge enthält. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser auf die gewünschten geringeren Konzentrationen verdünnt.

30

Man füllt die wäßrigen Wirkstoffzubereitungen der gewünschten Konzentration in Kunststoffbecher und setzt anschließend 25 Mückenlarven in jeden Becher ein. Die Larven werden täglich mit Fischfutter (Tetramin®) gefüttert.

Nach 24 Stunden wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Larven abgetötet worden sind. 0 % bedeutet, daß überhaupt keine Larven abgetötet worden sind.

35

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1.

Beispiel B

40

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

45

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkyarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

50

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

55

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1.

Beispiel C

Test mit *Lucilia cuprina* resistant-Larven

Emulgator:

35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

5 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

10 Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber der Stand der Technik: 1.

15 Beispiel D

Test mit *Boophilus microplus* resistant /OP-resistenter Biarra-Stamm

20 Lösungsmittel:

35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylester

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

25 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

30 10 adulte *Boophilus microplus* res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1.

Beispiel E

35

Test mit parasitierenden, adulten Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*)

40 Lösungsmittel: Cremophor

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1 : 2 und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

45 10 adulte Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*) werden in Petrischalen, die Sandwiches enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden, gebracht. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt, wobei 100 % bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine Fliege abgetötet worden ist.

50 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1.

Beispiel F

55

Facefly - Test (Musca autumnalis)

Lösungsmittel:

35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

5 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

15 10 adulte Faceflies (Musca autumnalis) werden in Petrischalen gebracht, die Filterpapierscheiben entsprechender Größe enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100% bedeuten, daß alle und 0%., daß keine Fliegen abgetötet worden sind.

20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1.

15

Beispiel G

20

In vitro Nematodentest

25 Caenorhabditis elegans

30 10⁻⁴ g Wirkstoff werden in 1 ml Wasser oder 0,1 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Diese Lösung wird auf eine Replica-Platte gegeben. Dazu gibt man 2 ml einer E.coli-Suspension, zu der man 10 - 20 weibliche Tiere oder Larven von Caenorhabditis elegans in 0,5 ml steriler M9 Pufferlösung gegeben hat. Die E.coli-Suspension wird hergestellt, indem man 300 ml einer Übernachtkultur eines Uracil-bedürftigen E.coli-Stammes mit 1,8 l steriler M9 Pufferlösung versetzt.

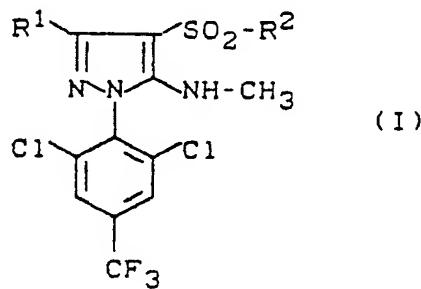
35 Der Versuchsanansatz wird 7 Tage bei 22 °C inkubiert und danach ausgewertet. Es wird bewertet, inwieweit der Wirkstoff die Vermehrung beeinträchtigt und die Konzentration angegeben bei der die Vermehrung verhindert wird.

40 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine mindestens 95 %ige Hemmung der Vermehrung des Nematoden C. elegans
- bei einer Konzentration von ≤ 10µg.ml: 1

40 Ansprüche

1. Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der allgemeinen Formel (I)

45



50

55

in welcher

R¹ für Alkyl steht und

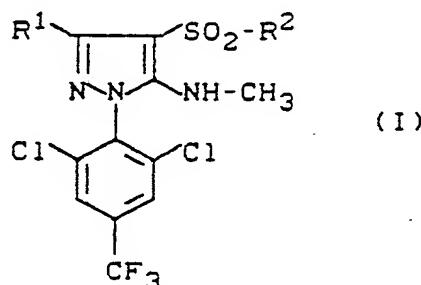
R² für Halogenalkyl steht.

2. Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und R² für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht.

5 3. Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Methyl oder Ethyl steht und R² für Chlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl, Trifluorichlorethyl, Tetrafluorichlorethyl, Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl, Brompropyl, Dichlormethyl, Chlorfluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Trifluorichlorethyl, Tetrafluorethyl, Difluorichlorethyl, Fluordibrommethyl, Difluorbrommethyl oder Fluorchlorbrommethyl steht.

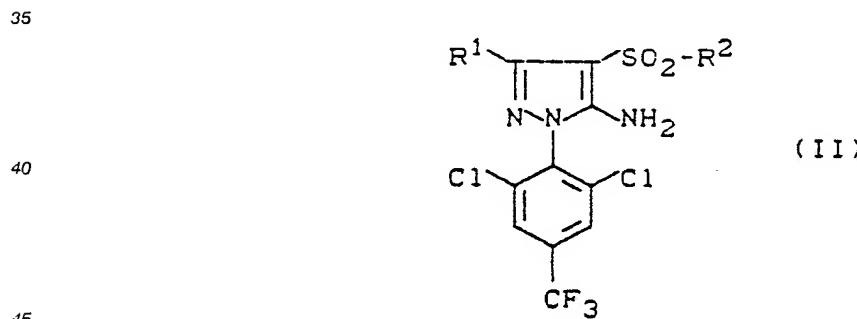
10 4. Substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Methyl steht und R² für Trifluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Difluorchlormethyl steht.

15 5. Verfahren zur Herstellung von substituierten 5-Methylamino-1-arylpyrazolen der allgemeinen Formel (I)



30 in welcher R¹ für Alkyl steht und R² für Halogenalkyl steht, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) 5-Amino-1-aryl-pyrazole der Formel (II),

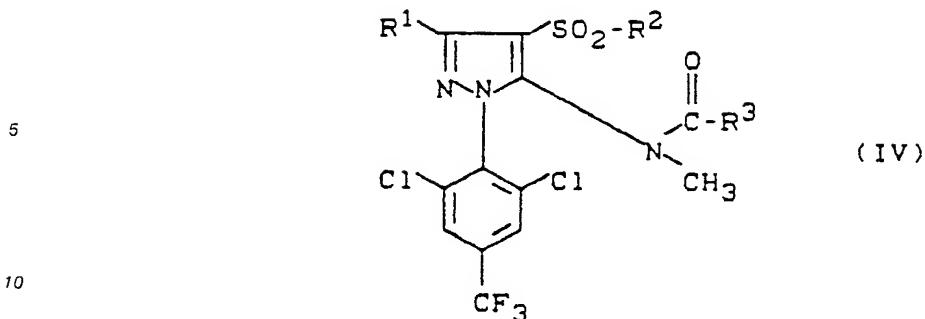


in welcher R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, mit Methylierungsmitteln der Formel (III),

50 CH₃-E (III)

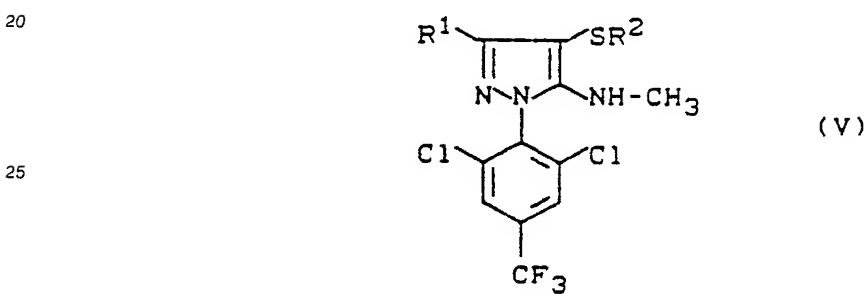
in welcher E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt; oder daß man

55 (b) 5-(N-Acylamino)-1-arylpyrazole der Formel (IV),



in welcher

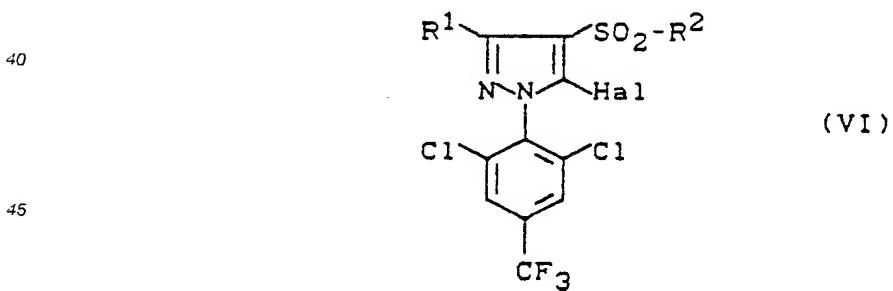
15 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
R³ für Alkyl steht,
mit Säuren als Katalysator gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels deacyliert; oder daß man
(c) 1-Arylpromazine der Formel (V),



30

in welcher

35 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
Gegenwart eines Katalysators sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt; oder
daß man
(d) 5-Halogen-1-aryl-pyrazole der Formel (VI),



50

in welcher

55 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Halogen steht,
mit Methylamin der Formel (VII),
CH₃-NH₂ (VII)
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten 5-Methylamino-1-arylpyrazol der Formel (I).

7. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung von substituierten 5-Methyl-1-arylpyrazolen der Formel (I) zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 5-Methylamino-1-arylpyrazole der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EP 88 10 8603

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D, X	EP-A-0 201 852 (BAYER) * Das ganze Dokument * ---	1-4, 6-9	C 07 D 231/44 A 01 N 43/56
P, X	EP-A-0 234 119 (MAY & BAKER) * Das ganze Dokument * ---	1-4, 6-9	
P, A	EP-A-0 260 521 (BAYER) * Das ganze Dokument * ---		
P, A	EP-A-0 235 628 (BAYER) * Das ganze Dokument * -----		
RECHERCHIERTE SACHEGEBIETE (Int. Cl.4)			
C 07 D 231/00 A 01 N 43/00			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18-09-1988	DE BUYSER I.A.F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur		
	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		